

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 833 005

②① N° d'enregistrement national : 01 15524

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 07 C 57/04, C 07 C 51/16, B 01 J 23/16, 23/64, 23/76, 23/84 // (B 01 J 23/16, 103:24, 103:28, 105:10, 105:72) (B 01 J 23/64, 105:72) (B 01 J 23/76, 103:32, 105:30) (B 01 J 23/84, 105:72)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.11.01.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.06.03 Bulletin 03/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : DUBOIS JEAN LUC, SERREAU STEPHANIE et JACQUEL JULIEN.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE ET EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

Selon ce procédé, on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ainsi que sur un co-catalyseur de formule (II)

$\text{Mo}_1\text{Bi}_a, \text{Fe}_b, \text{Co}_c, \text{Ni}_d, \text{K}_e, \text{Sb}_f, \text{Ti}_g, \text{Si}_h, \text{Ca}_i, \text{Nb}_j, \text{Te}_k, \text{Pb}_l, \text{W}_m, \text{Cu}_n, \text{(II)}$

L'invention concerne également une composition solide catalytique comprenant lesdits catalyseur et co-catalyseur ainsi que l'utilisation de cette composition dans la fabrication d'acide acrylique à partir du propane.

FR 2 833 005 - A1



BEST AVAILABLE COPY

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE À PARTIR DE  
PROPANE ET EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLÉCULAIRE

5        La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

10        Il est connu, d'après la demande de brevet européen n° 608 838, de préparer un acide carboxylique insaturé, tel que l'acide acrylique, à partir d'un alcane tel que le propane, en soumettant cet alcane à une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur éventuellement dépourvue d'oxygène moléculaire et en présence d'un  
15        catalyseur contenant un oxyde mixte de métaux comprenant essentiellement du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le  
20        fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore l'indium et le cerium, les proportions de ces éléments satisfaisant aux conditions suivantes :

$$0,25 < r_{Mo} < 0,98$$

25         $0,003 < r_V < 0,5$

$$0,003 < r_{Te} < 0,5$$

$$0,003 < r_X < 0,5$$

30        dans lesquelles  $r_{Mo}$ ,  $r_V$ ,  $r_{Te}$  et  $r_X$  représentent respectivement les fractions molaires de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

35        Ce procédé a pour inconvénient majeur de produire de l'acide propionique comme sous-produit. Cet acide pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

      L'invention a donc pour but de diminuer la production d'acide propionique dans un tel procédé.

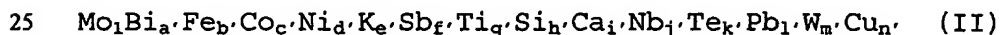
Ainsi, l'invention a pour objet un procédé tel que celui qui vient d'être décrit mais dans lequel on fait en outre passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur.

L'invention a donc plus précisément pour objet un  
 5 procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz  
 10 inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine,  
 15 l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium, pour oxyder le propane selon la réaction rédox (1) suivante :



20

ce procédé se caractérisant en ce que l'on fait également passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur de formule (II)



dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 30 - c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;

- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

5 Un tel procédé permet donc de réduire fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

En outre, il diminue également la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir de propane.

L'invention a pour autre objet une composition solide catalytique comprenant :

- a) le catalyseur tel qu'il a été défini ci-dessus ; ainsi que
- b) le co-catalyseur tel qu'il a été défini ci-dessus.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit.

#### EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Le co-catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention répond à la formule (II) indiquée ci-dessus.

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte de formule (II) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de cette composition, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- 25 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que  $\text{MoCl}_5$ , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que  $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , le molybdényle d'acétylacétone ;
- 30 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_5$  ou  $\text{VOCl}_3$ , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ;
- 35 - dans le cas du niobium, l'acide niobique,  $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ , le tartrate de niobium, l'hydrogéo-oxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium  $\{(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}$ , l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que  $\text{NbCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$  et les

composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ,  $\text{Nb}(\text{O-n-Bu})_5$ ;

- dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, du fer ou du potassium, les nitrates correspondants ;

5 et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

10 La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale.

Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer des compositions solides de formule (II) en mélangeant sous agitation des  
15 solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ 300°C et en calcinant sous azote à environ 600°C.

20

De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :

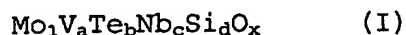
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- 25 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- 30 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- 35 - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est tel que celui utilisé dans le procédé de

la demande de brevet européen n° 608 838 précitée, et en particulier, le catalyseur de formule  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_n$ , dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 de cette demande de brevet.

5

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



10

dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 15 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

Avantageusement :

- ~~a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;~~
- 20 - b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Un tel catalyseur peut être préparé de la même manière que le co-catalyseur de formule (II) et à partir des  
25 mêmes matières premières avec en outre comme source de tellure, l'oxyde de tellure, l'acide tellurique ou, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde de tellure par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques  
30 d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

Selon l'invention, la fabrication de l'acide acrylique est réalisée en faisant passer un mélange  
35 gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane et de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur et un co-catalyseur tels

qu'ils ont été définis ci-dessus, pour conduire la réaction rédox (1) telle qu'indiquée ci-dessus.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement supérieur à 0,5 et de préférence d'au  
5 moins 1.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le catalyseur et le co-catalyseur se situent dans le même réacteur. Ainsi, la réaction rédox est mise en œuvre en une seule étape.

10 Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique.

Ils peuvent être chacun sous la forme de grains, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant mélangés  
15 avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

20

Généralement, la réaction rédox (1) est conduite à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450°C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

La pression est généralement de  $1,01 \cdot 10^4$  à  $1,01 \cdot 10^6$   
25 Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de  $5,05 \cdot 10^4$  à  $5,05 \cdot 10^5$  Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans la  
30 phase gazeuse n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas  
35 non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

Comme ordre de grandeur des proportions du mélange de départ, on peut citer le ratio suivant (en volumes) :

propane/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur):10-20/40-50/40-50

Au cours de la réaction rédox (1), la composition solide subit une réduction et, en général, une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction de la composition solide soit compris entre 10 et 40%.

Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques ou différentes de celles de la réaction rédox, la composition solide retrouve une activité initiale et peut être utilisée dans un nouveau cycle de réaction.

On peut conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

On peut donc conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide ; on peut également conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un



même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

De préférence, la réaction rédox (1) et la régénération sont effectuées dans un réacteur à lit de catalyseur transporté.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage ou avec recyclage.

Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

#### Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans les exemples 1-à-3, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Les sélectivités et rendements sont définis comme suit :

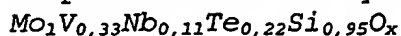
$$\text{Sélectivité(\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

Exemple 1

Préparation du catalyseur A de formule

5      a) Préparation d'une solution de niobium

Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique dihydraté.

10      Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche  
15      que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau  
20      distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (soit 0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide tellurique (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

25      On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

30

c) Introduction de la silice

393,6 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice, fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée  
35      précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On sèche alors par

atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote (afin d'éviter toute oxydation et toute combustion intempestive de l'acide oxalique présent dans la barbotine).

Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de 45 Nm<sup>3</sup>/h ;
- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C.

On met ensuite le produit récupéré (355,2 g), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téfloné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

#### d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier. Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour éviter un retour d'air vers le catalyseur.

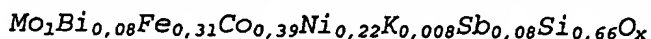
Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de 47,9 ml/min/g de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de 12,8 ml/min/g de solide.

On obtient ainsi le catalyseur A.

#### Exemple 2

Préparation du co-catalyseur B de formule



On prépare une solution A en dissolvant 79,7 g d'heptamoblydate d'ammonium dans 220,3 g d'eau à température ambiante, sous agitation, pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une solution incolore A.

- 5 On prépare une solution B en dissolvant 51,5 g de nitrate de cobalt et 0,3327 g de nitrate de potassium dans 55 g d'eau à température ambiante, sous agitation, pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une solution pourpre B.

- 10 On prépare une solution C en dissolvant 56,4 g de nitrate de fer, 19,3 g de nitrate de bismuth et 28,6 g de nitrate de nickel dans 85,1 g d'eau de la façon suivante : on introduit les nitrates dans une petite quantité d'eau, on ajoute 4,4 g d'acide nitrique à 68%,  
15 puis on ajoute le reste d'eau. On agite pendant 30 à 45 minutes.

On obtient ainsi une solution verte C.

- On prépare une solution D en dissolvant 44,5 g de silice LUDOX AS40 dans 16,4 g d'eau distillée à  
20 température ambiante, sous agitation.

On obtient ainsi une solution D.

Ensuite, on verse la solution B dans la solution A et on agite pendant 10 minutes. Puis, on ajoute 5,9 g de trioxyde d'antimoine et la solution C en 10 minutes.

- 25 Enfin, on ajoute la solution D en 10 minutes suivie de 16,2 g d'ammoniaque (à 28% en poids) pour ramener le pH de la solution à 2,3.

- Tout en poursuivant l'agitation on augmente la température jusqu'à 70°C et on maintient à cette  
30 température pendant 90 minutes.

- On effectue ensuite une évaporation sous vide avec bain-marie et sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel épais. Le séchage du précurseur est ensuite terminé à l'étuve à 130°C pendant 24 heures. On récupère ainsi  
35 158,3 g de précurseur sec. La calcination se fait sous air (47 ml/min/g de précurseur) selon la programmation suivante :

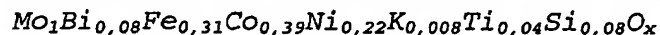
- montée en température de 2°C/min jusqu'à 320°C ;

- palier à 320°C pendant 2 heures ;
  - montée en température de 2°C/min jusqu'à 540°C ;
  - palier à 540°C pendant 999 minutes (16,7 heures).
- On obtient ainsi 23,9 g de co-catalyseur B.

5

### Exemple 3

*Préparation du co-catalyseur C de formule*



#### 10      a) Préparation du précurseur

Une solution de 7970,0 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 22000 g d'eau distillée est ajoutée, dans un mélangeur, à une solution de 5151 g de nitrate de cobalt hexahydrate et de 33,0 g de nitrate de potassium dans 5000 g d'eau. La solution résultante est agitée pendant 10 minutes à température ambiante. On y verse ensuite 127,6 g de  $TiO_2$  de granulométrie inférieure à 1 micron. Puis, en 10 minutes, on ajoute une solution constituée de :

- 20.
- 5637 g de nitrate ferrique non hydraté,
  - 1920 g de nitrate de bismuth pentahydrate,
  - 2859 g de nitrate de nickel hexahydrate,
  - 417 g d'acide nitrique à 68% et
  - 8500 g d'eau distillée.

25      Pour terminer, on introduit, en 5 minutes, 594 g d'une solution de silice colloïdale à 30% en poids de silice dans 1500 g d'eau distillée.

Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante. Ensuite, la température est progressivement augmentée jusqu'à 70°C. Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 90 minutes. Puis, le chauffage et l'agitation sont arrêtés et on laisse le mélange refroidir jusqu'à la température ambiante. Le mélange contient environ 33% en poids de matières solides et son pH est inférieur à 1. Le mélange est ensuite micronisé dans un broyeur à billes jusqu'à l'obtention de particules dont la taille moyenne est inférieure à 2 microns.

b) Préparation d'une solution d'acide polysilicique (APS) à 6% en poids de silice

On prépare cette solution en diluant 1091 g d'une  
5 solution de silicate de sodium (360 g de silice) avec  
4909 g d'eau distillée. Cette solution est mélangée  
pendant quelques minutes ; le pH de ce mélange est  
d'environ 12. Ensuite, sous une agitation énergique, on  
ajoute une résine échangeuse de cations sulfonique  
10 commercialisée par la société Dow Chemicals sous la  
marque DOWEX Monosphère 650C (H), jusqu'à ce que le pH du  
mélange soit compris entre 2,5 et 3. Ensuite, la résine  
est filtrée et le filtrat est stocké dans de la glace et  
doit être utilisé dans l'heure suivante pour préparer une  
15 suspension précurseur-solution d'APS en vue de  
l'atomisation.

c) Préparation et atomisation de la suspension précurseur-solution d'APS

20 1110 g de la solution d'APS à 6% de silice (obtenue  
à l'étape précédente) sont ajoutés à 2000 g du mélange de  
précurseur micronisé et le tout est maintenu sous  
agitation dans de la glace. La suspension résultante, qui  
contient 22,7 % de solides a un pH de  $1 \pm 0,1$ . Cette  
25 suspension est atomisée à une vitesse d'environ 200  
ml/min, avec une pression de buse de 0,3 bar et une  
température de chambre de 390°C, de façon à obtenir des  
microsphères poreuses, utilisables dans le procédé rédox,  
en lit transporté.

30

d) Calcination

Les microsphères recueillies sous la chambre de  
l'atomiseur sont calcinées dans un four en chauffant de  
la température ambiante à 90°C en 1 heure, en maintenant  
35 la température à 90°C pendant 2 heures, puis en chauffant  
à 300°C en 2 heures, en maintenant la température à 300°C  
pendant 5 heures, puis en chauffant à 550°C en 2 heures  
et en maintenant la température à 550°C pendant 6 heures.

On obtient ainsi le co-catalyseur C désiré.

#### Exemple 4

##### a) Mode opératoire

5 Le mode opératoire mis en œuvre est détaillé ci-après.

On charge dans un réacteur vertical, du bas vers le haut, une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,62 mm de diamètre, une  
10 seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre et 5 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm, puis une troisième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre.

15 Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporisateur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

Une fois que le réacteur et le vaporisateur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active  
20 la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à 380°C et on attend 30 minutes pour que le point chaud soit stabilisé.

Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le  
25 catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut  
30 voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

Pour ce qui est de la production d'acide acrylique proprement dite, un bilan rédox est composé de 60 cycles rédox. Un cycle rédox représente :

- 35
- 9,5 ou 12 secondes de propane, selon le cas, dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
  - 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau,

- 20 secondes d'oxygène dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau.

Pendant le bilan, quatre prélèvements liquides sont  
5 faits, chacun représentant 15 cycles. On effectue aussi 4  
prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque  
prélèvement représentant environ 15 cycles.

Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance  
et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz,  
10 et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du  
réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche  
est ouverte et le chronomètre est déclenché.

Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une  
nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène  
15 est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du  
solide a été maintenu pendant le bilan.

Les effluents liquides sont analysés sur un  
chromatographe HP 6890, après avoir effectué un  
étalonnage spécifique.

20 Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un  
chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque  
flacon pour déterminer le nombre exact de moles d'acide  
produites au cours de chaque micro-bilan et valider les  
25 analyses chromatographiques.

Le résultat final qui est rendu correspond à la  
moyenne des micro-bilans effectués sur les 4 flacons  
laveurs et les 4 poches à gaz.

## 30 b) Résultats

### b1) Tests T1 et T2

Un premier test T1 a été effectué avec 5 g du  
catalyseur A. La durée des impulsions de propane avait  
été ajustée à environ 9,5 s, en réglant le temps  
35 d'ouverture du débitmètre massique. Le nombre de moles de  
propane envoyé sur le catalyseur est ainsi prédéterminé.  
On procède comme décrit plus haut. Les résultats obtenus  
sont regroupés dans le Tableau 1.



Un deuxième test T2 a été effectué, en chargeant dans le réacteur, au lieu des 5 g de catalyseur A, un mélange mécanique de 5 g de catalyseur A et 5 g de co-catalyseur B. Les paramètres de fonctionnement étaient  
5 identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1 suivant.

Test	T1		T2	
Catalyseur	5 g de A		5 g de A	
Co-catalyseur	-		5 g de B	
Perte de charge (bars)	0,18		0,40	
Durée des impulsions (s)	9,5		9,5	
	Rend. (%)	Sélec. (%)	Rend. (%)	Sélec. (%)
Acide acrylique	10,5	59,6	10,5	49,3
Acide acétique	1,05	5,96	1,39	6,54
Acroléine	0,00	0,00	0,07	0,31
Acétone	0,17	0,98	0,06	0,29
Acide propionique	0,08	0,45	0,02	0,10
Alcool allylique	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate d'allyle	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	1,37	7,78	3,46	16,3
CO <sub>2</sub>	1,27	7,22	3,59	16,9
Propylène	3,17	18,0	2,20	10,3
Propane	77,1		73,8	
Bilan carbone (%)	94,7		95,1	
Rapport acides propionique/ acrylique	0,75 %		0,20%	
Rapport acétone/acide acrylique	1,64 %		0,59%	

On constate donc que l'ajout du co-catalyseur permet de réduire le rapport acide propionique/acide acrylique de 0,75% à 0,20%.

En outre, le rapport acétone/acide acrylique chute de 1,64% à 0,59%.

b2) Tests T3 et T4

- 5 Un troisième test T3 a été effectué avec 5 g du catalyseur A. La durée des impulsions de propane avait été ajustée à environ 12 s, en réglant le temps d'ouverture du débitmètre massique. Le nombre de moles de propane envoyé sur le catalyseur est ainsi prédéterminé.
- 10 On procède comme décrit plus haut. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

- Un quatrième test T4 a été effectué, en chargeant dans le réacteur, au lieu des 5 g de catalyseur A, un mélange mécanique de 5 g de catalyseur A et 5 g de co-
- 15 catalyseur C. Les paramètres de fonctionnement étaient identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 2 suivant.

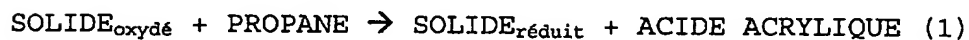
Test	T3		T4	
Catalyseur	5 g de A		5 g de A	
Co-catalyseur	-		5 g de C	
Perte de charge (bars)	0,25		0,35	
Durée des impulsions (s)	12		12	
	Rend. (%)	Sélec. (%)	Rend. (%)	Sélec. (%)
Acide acrylique	10,7	51,4	11,3	45,0
Acide acétique	0,99	4,73	1,16	4,62
Acroléine	0,09	0,42	0,02	0,09
Acétone	0,12	0,56	0,04	0,17
Acide propionique	0,04	0,18	0,01	0,04
Alcool allylique	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate d'allyle	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	3,15	15,1	5,78	22,9
CO <sub>2</sub>	2,67	12,8	5,30	21,0
Propylène	3,09	14,8	1,55	6,15
Propane	76,5		72,4	
Bilan carbone (%)	97,3		97,6	
Rapport acides propionique/ acrylique	0,35 %		0,09%	
Rapport acétone/acide acrylique	1,09 %		0,38%	

On constate donc que l'ajout du co-catalyseur permet de réduire le rapport acide propionique/acide acrylique de 0,35% à 0,09%.

En outre, le rapport acétone/acide acrylique chute de 1,09% à 0,38%.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir  
de propane, dans lequel on fait passer un mélange  
gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant  
du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas  
échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant  
10 du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène  
et au moins un autre élément X choisi parmi le  
niobium, le tantale, le tungstène, le titane,  
l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse,  
le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le  
15 nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le  
bismuth, le bore, l'indium et le cerium, pour oxyder  
le propane selon la réaction rédox (1) suivante :



20

ce procédé étant caractérisé en ce que l'on fait  
également passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur  
de formule (II)



dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 30 - c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;

- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

5 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :

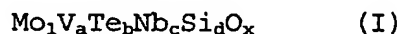
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- 10 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- 15 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- 20 - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel les proportions des éléments du catalyseur satisfont aux conditions suivantes :

- 25         $0,25 < r_{Mo} < 0,98$   
            $0,003 < r_V < 0,5$   
            $0,003 < r_{Te} < 0,5$   
            $0,003 < r_X < 0,5$

30 dans lesquelles  $r_{Mo}$ ,  $r_V$ ,  $r_{Te}$  et  $r_X$  représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

4. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 35 2, dans lequel le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 5 - c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

10 5. Procédé selon la revendications 4, dans lequel, dans la formule (I) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- 15 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins  
20 1.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.

25 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

30 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on conduit la réaction rédox (1) à une température de 200 à 500°C et de préférence de 250 à 450°C.

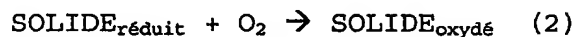
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans  
35 lequel on conduit la réaction rédox (1) sous une pression de  $1,01 \cdot 10^4$  à  $1,01 \cdot 10^6$  Pa (0,1 à 10 atmosphères) et de préférence de  $5,05 \cdot 10^4$  à  $5,05 \cdot 10^5$  Pa (0,5-5 atmosphères).



11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel on conduit la réaction rédox (1) avec un temps de séjour de 0,01 à 90 secondes et de préférence de 0,1 à 30 secondes.

5

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'une fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide  
10 selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant  
15 de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction rédox (1)  
20 et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide.

25

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

30

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur à lit transporté.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du réacteur.

## 17. Composition solide catalytique comprenant :

- a) un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium ; et
- b) un co-catalyseur de formule (II)



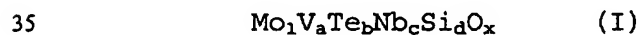
## 15 dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 20 - e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 25 - j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

30

## 18. Composition solide catalytique selon la revendication 17, dans laquelle :

- i) le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



35

dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- 5 - c est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5 et de préférence entre 0,4 et 1,6, bornes incluses ; et
- 10 - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation ; et

ii) dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- 15 - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 20 - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 25 - m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

19. Composition solide catalytique selon la revendication 17 ou la revendication 18 se présentant sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

20. Utilisation d'une composition solide selon l'une des revendications 17 à 19 dans la fabrication d'acide acrylique à partir du propane.



2833005

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche.

N° d'enregistrement  
national

FA 611259  
FR 0115524

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes.		
D,A	EP 0 608 838 A (MITSUBISHI CHEM IND) 3 août 1994 (1994-08-03) * le document en entier *	1,17,20	C07C57/04 C07C51/16 B01J23/16 B01J23/64 B01J23/76 B01J23/84
A	US 6 281 384 B1 (STOJANOVIC MIREILLE ET AL) 28 août 2001 (2001-08-28) * le document en entier *	1,17,20	
A	WO 01 04079 A (STOJANOVIC MIREILLE ; ATOCHEM ELF SA (FR); HECQUET GERARD (FR); KOT) 18 janvier 2001 (2001-01-18) * le document en entier *	1,17,20	
A	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 juillet 1982 (1982-07-27) * le document en entier *	1,17,20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 août 2002		Delanghe, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS .			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115524 FA 611259**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06-08-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0608838      A	03-08-1994	JP 3237314 B2	10-12-2001
		JP 7010801 A	13-01-1995
		JP 6279351 A	04-10-1994
		DE 69402567 D1	22-05-1997
		DE 69402567 T2	27-11-1997
		EP 0608838 A2	03-08-1994
		US 5380933 A	10-01-1995
US 6281384      B1	28-08-2001	AUCUN	
WO 0104079      A	18-01-2001	WO 0104079 A1	18-01-2001
		AU 2318801 A	30-01-2001
US 4341717      A	27-07-1982	US 4152393 A	01-05-1979

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**